

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-261346

(43)Date of publication of application : 13.09.2002

(51)Int.Cl.

H01L 41/083  
C04B 35/49  
F02M 47/02  
F02M 51/00  
F03G 7/00  
H01L 41/09  
H01L 41/187

(21)Application number : 2001-376244

(71)Applicant : DENSO CORP  
NIPPON SOKEN INC

(22)Date of filing : 10.12.2001

(72)Inventor : NAGAYA TOSHIATSU  
SHINDO HITOSHI  
SUMIYA ATSUHIRO

(30)Priority

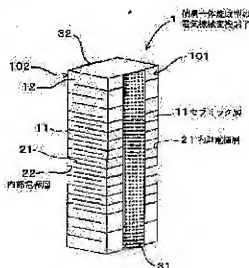
Priority number : 2000400211 Priority date : 28.12.2000 Priority country : JP

## (54) LAMINATED ONE-BODY BAKED TYPE ELECTROMECHANICAL CONVERSION ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated one-body baking type electromechanical conversion element, having the same or more electrode characteristics than that of Ag-Pd-based electrode, especially having superior migration-proof characteristics, while using a low-cost electrode material.

SOLUTION: The laminated one-body baking type electromechanical conversion element 1 has a laminate 10, in which a plurality of ceramic layers 11 made of piezoelectric ceramics or of electrostriction ceramics, and inner electrode layers 21 and 22 between the ceramic layers 11 are baked in a body. The inner electrode layers 21 and 22 contain a metal, of which the oxide is stable in the atmosphere, as a main component. If A (kJ/mol) is ionized potential per 1 mol of the metal, B (kJ/mol) is the heat energy of vaporization of the metal and C (kJ/mol) is the heat energy of vaporization of the oxide, the value of  $(A+B) \times C$  is  $-34000 \text{ (kJ/mol)}^2$  or smaller.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-261346

(P2002-261346A)

(43) 公開日 平成14年9月13日 (2002.9.13)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	コメント (参考)
H 0 1 L 41/063		C 0 4 B 35/49	A 3 G 0 6 6
C 0 4 B 35/49		F 0 2 M 47/02	4 G 0 3 1
F 0 2 M 47/02		51/00	E
51/00		F 0 3 C 7/00	H
F 0 3 C 7/00		H 0 1 L 41/08	Q

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-376244 (P2001-376244)

(22) 出願日 平成12年12月10日 (2001.12.10)

(31) 優先権主張番号 特願2000-400211 (P2000-400211)

(32) 優先日 平成12年12月26日 (2000.12.26)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004280

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(71) 出願人 000004355

株式会社日本自動車部品総合研究所

愛知県西尾市下町角町将谷14番地

(72) 発明者 長瀬 年孝

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会

社デンソー内

(74) 代理人 100079142

弁理士 高橋 将泰 (外1名)

最終頁に続く

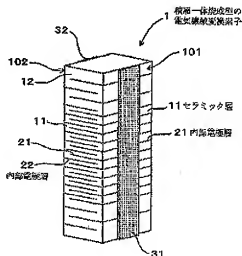
(54) 【発明の名称】 積層一体焼成型の電気抵抗変換素子

(57) 【要約】

【課題】  $A g-P d$  系電極と同等以上の電極特性を有し、かつ低コストの電極付着を用いた積層一体焼成型の電気抵抗変換素子、特に、耐マイグレーション性に優れたものを提供すること。

【解決手段】 被焼成のセラミック層11と、セラミック層11間に介在させた内部電極層21、22とを一体的に焼成してなる積層体を有する積層一体焼成型の電気抵抗変換素子1において、内部電極層21、22は、大気中で酸化物が安定な金属を主成分として含有し、該金属の1molあたりのイオン化ポテンシャルを $A$  (kJ/mol)、蒸発熱エネルギーを $B$  (kJ/mol)、該金属の酸化物の蒸発熱エネルギーを $C$  (kJ/mol)としたときに $(A+B) \times C$ の値が $-34000$  (kJ/mol)以下である。

(図1)



(2)

特開2002-261346

1

【待請求の範囲】

【請求項1】 圧電セラミックスあるいは圧電セラミックスよりなる複層体のセラミック層と、該セラミック層間に介在させた内部電極層とを一体的に焼成してなる積層体を有する積層一体焼成型の電気機械変換素子において、上記内部電極層は、大気中で酸化物が安定な金属を主成分として含有し、該金属の1molあたりのイオン化ポテンシャルをA (kJ/mol)、蒸発熱エネルギーをB (kJ/mol)、該金属の酸化物の蒸発熱エネルギーをC (kJ/mol)としたときに(A+B)×Cの値が-34000 (kJ/mol)以下であることを特徴とする積層一体焼成型の電気機械変換素子。

【請求項2】 請求項1において、上記内部電極層が含有する上記金属自体の体積抵抗率が15μΩcm以下であることを特徴とする積層一体焼成型の電気機械変換素子。

【請求項3】 請求項1又は2において、上記内部電極層の少なくとも一部が、上記積層体の表面に露出していることを特徴とする積層一体焼成型の電気機械変換素子。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項において、上記電極層の主成分は、Cu、Co合金またはこれらの酸化物であることを特徴とする積層一体焼成型の電気機械変換素子。

【請求項5】 請求項4において、上記電極層は更にCa、Mg、Srの少なくとも1種以上を含有することを特徴とする請求項1記載の積層一体焼成型の電気機械変換素子。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項において、上記セラミック層は、主にPb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>系のペロブスカイト構造の酸化物であるPZTよりなることを特徴とする積層一体焼成型の電気機械変換素子。

【請求項7】 請求項6において、上記PZTは、MoあるいはWの少なくとも1種以上を含有することを特徴とする積層一体焼成型の電気機械変換素子。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項において、上記電気機械変換素子は、アクチュエータ、圧電トランス、超音波モータのいずれかに用いられることを特徴とする積層一体焼成型の電気機械変換素子。

【請求項9】 請求項1～7のいずれか1項において、上記電気機械変換素子は、インジェクタにおける燃料噴射用アクチュエータに用いられることを特徴とする積層一体焼成型の電気機械変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、圧電あるいは圧電材料を用いた積層一体焼成型の電気機械変換素子に関するものである。

【0002】

【従来技術】 アクチュエータ、圧電トランス、超音波モータなどに使われる積層一体焼成型の電気機械変換素子

10

20

30

40

50

は、圧電セラミックスあるいは圧電セラミックスよりなる複層体のセラミック層と、該セラミック層間に介在させた内部電極層とを一体的に焼成して作製される。

【0003】 この積層一体焼成型の電気機械変換素子においては、電圧印加により歪みを生ずるという逆圧電効果が発現されるので、内部電極層とセラミック層との間に応力が発生する。さらに、電圧の繰返し印加により発熱するという基本的性質がある。従って、内部の電極層に要求される特性は、

1. 電気抵抗が低く、注入電荷のロスが少ないこと、
2. 熱伝導率が高く、放熱性に優れること、
3. 耐マイグレーション性に優れること、
4. 剛性が低く、内部応力が小さくクラック等が発生しないこと、
5. セラミックスとの接合強度が高く、使用時に剥離などを生じないこと、
6. 低コストであること、

などである。  
【0004】 従来の積層一体焼成型の電気機械変換素子においては、電極材料としてAg-Pd系金属材料が広く使用されている。Agは導電率が高く比較的安価であるが、融点が960℃と低くまたマイグレーションが生じ易いため、Ag単独では信頼性に劣る。一方、Pdは高価ではあるが融点が高いため、Ag-Pd系金属材料とすることによりマイグレーションの抑制、電極材料の高融点化が可能である(特開平5-304043号公報中に記載)。そのため、上記のごとくAg-Pd系金属材料が広く使用されている。

【0005】 しかしPd添加によりマイグレーションを抑制するとは言うものの、電極材料とセラミックス材料間の接合は十分ではなく、このための対策として、特開平7-304043号、特開平8-255509号他のようにさまざまな対策が取られている。また、Pd添加によりマイグレーションは抑制されるが、コストが高くなるため工業的には問題である。従って、Ag-Pd系金属材料と同等以上の電極特性を有する低コストの電極材料を用いた積層一体焼成型の電気機械変換素子が求められている。

【0006】

【解決しようとする課題】 本発明はかかる従来問題点に鑑みてなされたもので、Ag-Pd系電極層と同等以上の電極特性を有し、かつ低コストの電極材料を用いた積層一体焼成型の電気機械変換素子、特に、耐マイグレーション性に優れたものを提供しようとするものである。

【0007】

【課題の解決手段】 請求項1の発明は、圧電セラミックスあるいは圧電セラミックスよりなる複層体のセラミック層と、該セラミック層間に介在させた内部電極層とを一体的に焼成してなる積層体を有する積層一体焼成型の電気機械変換素子において、上記内部電極層は、大気中

(3)

特開2002-261346

3

で酸化物が安定な金属を主成分として含有し、該金属の1molあたりのイオン化ポテンシャルをA (kJ/mol)、蒸発熱エネルギーをB (kJ/mol)、該金属の酸化物の蒸発熱エネルギーをC (kJ/mol)としたときに(A+B)×Cの値が-34000 (kJ/mol)<sup>1</sup>以下であることを特徴とする薄膜一体形成型の電気機械変換素子である。

【0008】本発明において注目すべき点は、上記電極層が含有する金属として、その金属のイオン化ポテンシャルA、蒸発熱エネルギーB及び金属酸化物の蒸発熱エネルギーCを用いて表される上記(A+B)×Cの値が-34000 (kJ/mol)<sup>1</sup>以下のものを採用することである。これにより、耐マイグレーションに優れた耐久性のある薄膜一体形成型の電気機械変換素子を得ることができる。

【0009】金属材料の物性値と耐マイグレーション性については、Proceeding 31st. ECC (1981) P287-P292に、イオン化ポテンシャルと蒸発熱エネルギーが耐マイグレーション性に関連すると記載されている。また、GARDNER TECHNOLOGIES Vol. 19, No. 49231-P292には、酸化物蒸発熱エネルギーの小さいほうが耐マイグレーション性が優れると記載されている。その他の関連する報告が非常に少なく、学術的には説明されていない。このためウォータードロップ試験のような実験で耐マイグレーション性を評価することが一般的である。

【0010】そこで、マイグレーションを引き起こすには、金属あるいは同時に溶解存在する該金属酸化物がイオン化され結晶格子から飛び出すことと金属イオンが酸化されずにイオンのままで存在することの両方が必要であると発明者は考えた。そして、金属1mol当たりのイオン化ポテンシャルと蒸発熱エネルギーの和に酸化物蒸発熱エネルギーを乗じた値を耐マイグレーション定数Rmと定義すれば、これがウォータードロップ試験で得られている耐マイグレーション性(マイグレーションを引き起こすまでの時間)と負の相関があることが見出し、但し、この関係はAの場合のように酸化物蒸発熱エネルギーが正の値、つまり酸化物が極めて生成しにくい元素にあてはまらない。

【0011】従来から電極材料として使用されているAg-Pd 30%はその物性値が不明であるが、AgとPdのa% (原子%)の摩平均と考えるとRmは約-34000である。Rmが-34000より小さい値であれば、耐マイグレーション性はAg-Pd 30%と同程度以上と見做られる。該当する早見値はCu、Ni、Al、Mo、W等である(実施形態例9参照)。なかでも後述するCuは体積抵抗率が1.7 μΩcm(実施形態例9参照)と小さく、融点1083℃とセラミックスの焼結温度である900-1050℃より大きくかつ近いため特に好ましい。

【0012】次に、請求項2の発明のように、上記内部

(3)

特開2002-261346

4

電極層が含有する上記金属自体の体積抵抗率が15 μΩcm以下であることが好ましい。これにより、上記内部電極層の電気抵抗値を低下させることができ、上記電気機械変換素子の特性を向上させることができる。

【0013】また、請求項3の発明のように、上記内部電極層の少なくとも一部が、上記電極層の側面に露出している構造をとることができる。この場合には、上記内部電極層の露出によって一體的にはマイグレーションが起りやすい。しかしながら、この場合においても、本発明では、上記優れた耐マイグレーション性を発揮することができる。

【0014】また、請求項4の発明のように、上記電極層の主成分は、Cu、Cu合金またはこれらの酸化物であることが好ましい。Cu、Cu合金またはこれらの酸化物は比較的安価であると共に、上記(A+B)×Cの値を容易に-34000 (kJ/mol)<sup>1</sup>以下とすることができる。それ故、安価で耐マイグレーション性を得られ、かつ安価な薄膜一体形成型の電気機械変換素子を得ることができる。また、Cu、Cu合金またはこれらの酸化物は電気抵抗が低く(実施形態例9参照)。また、電極層の電極形成率を向上させても、電極層とセラミック層との接合強度を向上させることもできる。

【0015】また、請求項5の発明のように、上記電極層は更にCa、Mg、Srの少なくとも1種以上を含有することが好ましい。即ち、本発明の電気機械変換素子は、薄膜一体形成型であるので、セラミック層を形成するためのグリーンシートと、上記電極層を形成するための電極用ペースト材料を交互に配した積層体を形成し、これを一体的に焼成させて作製することにより、上記電極用ペースト材料に電極層の主成分としてCu等を含有させると共に、上記Ca、Mg、Srの少なくとも1種を有する成分を含有することが好ましい。この場合に、上記のごとく、一体焼成後得られた電極層にはCa、Mg、Srの少なくとも1種以上が含有される。

【0016】そして、上記電極用ペースト材料にCa、Mg、Srの少なくとも1種を有する成分を含有させることにより、一体焼成時において次のような優れた作用効果が得られる。即ち、Ca、Mg、Srの少なくとも1種を有する成分、例えばCaO、MgO、SrO等が上記電極用ペースト材料中に存在していれば、上記グリーンシートと電極用ペースト材料との積層体を一体焼成する際に、Cuとセラミック材料との混合物の溶融を防止もしくは抑制する効果、あるいは上記混合物の融点を上昇させる効果が得られる。これにより、Cuを含有する溶融物がセラミック層中に流れ込んで偏析等することを抑制することができる。そして、これにより、得られたセラミック層は本来の優れた性能を十分に発揮できる状態に焼成される。

【0017】また、請求項6の発明のように、上記セラミック層は、主にPb (Zr, Ti) O<sub>3</sub>系のペロブスカイト

50

(4)

特開2002-261346

5

カイト構造の酸化物であるPZTよりなることが好ましい。このPZTは電気機械変換素子用のセラミック層として非常に優れた特性を示す。

【0018】また、請求項7の発明のように、上記PZTは、MoあるいはWの少なくとも1種以上を含むことが好ましい。これにより、PZTの焼結温度を低下せしめ、Cuとの同時焼成を容易にするという効果を得ることができ。

【0019】また、請求項8の発明のように、上記電気機械変換素子は、アクチュエータ、圧電トランス、超音波モータのいずれかに用いることができる。そして、これらの製品コストの低減、性能の向上を図ることができる。

【0020】また、請求項9の発明のように、上記電気機械変換素子は、インジウムにおける燃料噴射用アクチュエータに用いることもできる。即ち、燃料噴射用アクチュエータには、低コスト高応答性及び高い耐久性、信頼性が求められる。上記電気機械変換素子を採用することにより、これらを満たすことができる。

【0021】

【発明の実施形態】実施形態例1

本発明の実施形態例にかかる積層一体焼成型の電気機械変換素子につき、図1、図2を用いて説明する。本例では、図1に示すごとく、PZTよりなるセラミック層11と、該セラミック層間に介在させた内部電極層21、22とを一体的に焼成してなる積層体10を有する積層一体焼成型の電気機械変換素子を作製した。

【0022】まず、セラミック層を作製するためのグリーンシートを得るため、化学組成が $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\{(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{0.999}(\text{Y}_{0.1}\text{Nb}_{0.1})_{0.001}\text{Mn}_{0.001}\}\text{O}_3+0.5\text{外}0.1\%\text{Pb}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_3$ となるように調整したPZT原料粉を篩分した。次いで、PZT原料粉にポリビニルアルコール、BBP、有機溶剤、分散剤を加えボールで48時間撹拌した後、フクターブレード法で厚み110μmのグリーンシートを作製した。

【0023】電極用ペースト材料は、エチルセルロースをテルピネオールで溶解してなる有機ビヒクルと樹脂剤（アクリル系樹脂、アラクチ樹脂、エドセル系樹脂）35wt%とCuO粉（平均粒径：0.2～0.5μm）、65wt%を混合することにより作製した。

【0024】回収したグリーンシートはプレス機で打ち抜くか、切刃機により切削し、所定の大きさの矩形体に成形する。次いで、図2に示すごとく、上記電極用ペースト材料を、成形後のグリーンシート11の一方の表面にスクリーン印刷により塗布した。なお、本例では、印刷厚みは15μmとした。次に、図2に示すごとく、200枚程度のグリーンシート11を積層する。このとき、電極用ペースト材料21、22が交互に左右の側面101、102（図1、図2）に到達するようにした。

次いで、この積層体を圧着させた後、所定寸法にカットした。

【0025】次に、積層体を大気雰囲気において乾燥した後、メタライズ工程を行った。メタライズ工程は、比較的低温の還元雰囲気中、電極用ペースト材料中のCuをCuへ還元する工程である。本例では、セラミック材料が少なくとも化学式上鉛を含む酸化物であるため、鉛と銅の共晶点：326℃直下で雰囲気調整し還元した。

【0026】メタライズ工程は、比較的低温の還元雰囲気中、電極用ペースト材料中のCuをCuへ還元する工程である。本例では、セラミック材料が少なくとも化学式上鉛を含む酸化物であるため、鉛と銅の共晶点：326℃直下で雰囲気調整し還元した。

【0027】次に、上記積層体を一体的に焼成する焼成工程を行った。本例では、温度965℃、酸素分圧を1.0×10<sup>-4</sup>atmに調整して焼成を行った。次に、得られた焼結体を新削し7×7×2.0mmと5×5×2.0mmと、4.2×4.2×3.0mmにそれぞれ加工したのち、図1に示すごとく断面電極31、32を印刷付けした後、リード線（図示略）取り付けを行った。その後、シリコンオイル中130℃で電圧150Vを30分印加することによって分極処理を行ない、積層一体焼成型の電気機械変換素子1を作製した。これを本発明品E1とする。

【0028】次に、本例の電気機械変換素子（本発明品E1）の諸性能等を測定した。本発明品E1のセラミック層厚は90μm、電極間隔4.5μm、電極形成率は98%であった。負荷荷重10MPa、印加電圧150V時の静電容量は1μm<sup>2</sup>/mmであり、アクチュエータとして良好な特性を示した。

【0029】次に、本例では、比較品として、本発明品E1と同一のPZT組成物とA-g-Pd30%の電極ペーストを用い、同一規格、同一の厚厚、同一の焼成率のように作製した積層一体焼成型の電気機械変換素子を作製した（比較品C1とする）。そして、上記本発明品E1と比較品C1の電極の抵抗値を比較した。なお、比較品C1においては、焼成形成率は97%であった。比較の結果、電極1層あたりの抵抗値は比較品C1のA-g-Pd30%が0.15Ω、本発明品E1のCu電極が0.06Ωであった。

【0030】本例では、実施形態例1における、規格7×7×2.0mmの本発明品E1（Cu電極）と比較品C1（A-g-Pd30%電極）の積層一体焼成型の電気機械変換素子を用いて耐マイグレーション性を比較した。

【0031】図1に示すごとく、各電気機械変換素子は、断面電極31、32と接続しない側面においてプラス電極とマイナス電極が交互に露出した構造とし、表面には塗層を確保するための樹脂であるシリコングリスなどを塗布しない状態とした。これらの電気機械変換素子を、室温、相対湿度40～50%の雰囲気中、90V

(5)

特開2002-261346

7

8

の直流電圧（電界強度 $1\text{ kV/mm}$ ）を印加し、ショートに至るまでの時間を各3ずつ評価した。

【0032】その結果、比較品C1（Ag-Pd30%電極品）は25、37、68時間でショートした。これに対し、本発明品E1（Cu電極品）は100時間後もショートせず、優れた対マイグレーション性を示した。

#### 【0033】実施形態例2

本例では、実施形態例1における本発明品E1及び比較品C1を用い、放熱性の比較測定を行った。測定は、各電気機械変換素子を、負荷容量 $20\text{ MPA}$ 、印刷電圧 $0 \sim 150\text{ V}$ 、電圧上げ $150\text{ ms}$ の正電圧台形波を1\*

\* $00\text{ Hz}$ で注入エネルギーを変えて駆動し、10分後の素子表面温度を放射温度計で測定した。なお、この時の変位量は $0.06\%$ であった。

【0034】表1に結果を示す。発熱面積は、本発明品E1のCu電極品の方が全て小さく、体積 $50\text{ mm}^3$ 以上の場合、断面積 $18\text{ mm}^2$ 以上の場合、注入エネルギー $0.021\text{ mJ/mm}^2$ の場合で発熱の低下が認められた。これはCu電極の放熱係数が高いため放熱性がよいと認められる。

【0035】

【表1】

体積	注入エネルギー	本発明品E1 (Cu電極)	比較品C1 (Ag-Pd30%電極)
$7 \times 7 \times 20\text{ mm}$ (体積: $980\text{ mm}^3$ , 断面積: $49\text{ mm}^2$ )	$39\text{ mJ}$ ( $0.041\text{ mJ/mm}^2$ )	$37^\circ\text{C}$	$42^\circ\text{C}$
$7 \times 7 \times 20\text{ mm}$ (体積: $980\text{ mm}^3$ , 断面積: $49\text{ mm}^2$ )	$25\text{ mJ}$ ( $0.026\text{ mJ/mm}^2$ )	$21^\circ\text{C}$	$25^\circ\text{C}$
$7 \times 7 \times 20\text{ mm}$ (体積: $980\text{ mm}^3$ , 断面積: $49\text{ mm}^2$ )	$25\text{ mJ}$ ( $0.021\text{ mJ/mm}^2$ )	$17^\circ\text{C}$	$18^\circ\text{C}$
$5 \times 5 \times 20\text{ mm}$ (体積: $500\text{ mm}^3$ , 断面積: $25\text{ mm}^2$ )	$20\text{ mJ}$ ( $0.04\text{ mJ/mm}^2$ )	$34^\circ\text{C}$	$39^\circ\text{C}$
$4.2 \times 4.2 \times 30\text{ mm}$ (体積: $530\text{ mm}^3$ , 断面積: $17.6\text{ mm}^2$ )	$21\text{ mJ}$ ( $0.04\text{ mJ/mm}^2$ )	$26^\circ\text{C}$	$28^\circ\text{C}$

#### 【0036】実施形態例3

本例では、実施形態例1における、体積 $7 \times 7 \times 20\text{ mm}$ の本発明品E1（Cu電極）と比較品C1（Ag-Pd30%電極）の積層一体成型の電気機械変換素子をモデルとして、 $150\text{ V}$ の直流電圧を印加したときの応力計算を行った。この時の縦方向の弾性変位は $0.08\%$ である。計算に用いた弾性率はセラミックスが $70\text{ GPa}$ 、Ag-Pd30%電極が $160\text{ GPa}$ 、Cu電極が $136\text{ GPa}$ 、ボアソン比はいずれも $0.3$ とした。

【0037】その結果、比較品C1（Ag-Pd30%電極）の場合は $37\text{ MPa}$ の内部応力（引張り応力）が、本発明品E1（Cu電極）の場合は $31\text{ MPa}$ の内部応力それぞれセラミックス層に発生することがわかった。また、内部応力が $40\text{ MPa}$ をこえるのは、Cu電極の場合に限り $8\text{ mm}$ 以上の場合であった。

#### 【0038】実施形態例4

本例では、体積 $7 \times 7 \times 20\text{ mm}$ の本発明品E1（Cu電極）と比較品C1（Ag-Pd30%電極）の積層一体成型の電気機械変換素子を用いて接合強度を測定し

た。両者の電極形成率は $98\%$ であった。また、比較のため比較品C2としてAg-Pd30%電極で電極形成率 $80\%$ の積層一体成型の電気機械変換素子も準備し、その接合強度を測定した。

【0039】その結果、本発明品E1（Cu電極、電極形成率 $98\%$ ）の接合強度は $35 \sim 50\text{ MPa}$ 、比較品C1（Ag-Pd30%電極、電極形成率 $98\%$ ）の接合強度は $15 \sim 30\text{ MPa}$ 、比較品C2（Ag-Pd30%電極、電極形成率 $80\%$ ）の接合強度は $25 \sim 40\text{ MPa}$ であった。従って、本発明品E1（Cu電極）の場合は、電極形成率 $85\%$ 以上で接合強度が $40\text{ MPa}$ 以上あることが確認された。

#### 【0040】実施形態例5

本例では、まず、表2に示すごとく、電極用ペースト材料として、9種類の試料（試料1～試料9）を準備した。そして、これを用いて電気機械変換素子を作製した。

【0041】

【表2】

特開2002-261346

19

(表2)		(wt%)			
試料No.	有機ビニルと樹脂	CuO粉	小計	添加物	
試料1	35.0	65.0	100.0	CaO:5	
試料2	35.0	65.0	100.0	CaO:10	
試料3	35.0	65.0	100.0	CaO:15	
試料4	35.0	65.0	100.0	MgO:5	
試料5	35.0	65.0	100.0	MgO:10	
試料6	35.0	65.0	100.0	SrO:10	
試料7	35.0	65.0	100.0	無し	
試料8	35.0	65.0	100.0	BaO:5	
試料9	35.0	65.0	100.0	Ti:5	

【0042】上記電極用ペースト材料は、次のように作製した。エチルセルロースをテリネオールで溶解してなる有機ビニルと樹脂剤（アクリル系樹脂、アラキド樹脂、エトセル系樹脂他）を、CuO粉（平均粒径：0.2～0.5 $\mu$ m）及び添加物（CaO、MgO、SrOの中のそれぞれ一つ）を、表2に示すような配合割合で調製することにより電極用ペースト材料を作製した。20

但し、CaOを得るための材料としてはCaCO<sub>3</sub>を、SrOを得るための材料としてはSrCO<sub>3</sub>を、化学式の分子量の割合で換算し使用した。（以下、CaO、SrOについては全て同様）

【0043】これらのCuOペースト材料を用い、以下に示す手順で積層体を作製した。但し、本例では該取のため積層数は3層とした。まず、セラミック材料をシート状に成形してなるグリーンシートを、実施形態例1と同様のドクターブレード法を用いて作製した。

【0044】次に、グリーンシートの表面に実施形態例1と同様に、各電極用ペースト材料をスクリーン印刷により塗布した。印刷時の厚みは15 $\mu$ mとした。次に、図3に示すごとく、電極用ペースト材料2を印刷していないグリーンシートシート11を2枚とし、印刷していないグリーンシート11を1枚、合計3枚を積層・圧着し、所定の寸法にカットした。

【0045】次に、これを大気中において脱脂した後、メタライズ工程を行った。条件は、実施形態例1と同様に、326℃直下で雰囲気調整し還元するという条件にした。次に、焼成工程を行った。焼成温度は、素子材料の密度変化により異なる。本例では温度950℃、調整雰囲気はCuが極力酸化されず、素子部の酸化物が極力還元されない雰囲気調整する。本例では950℃において酸素分圧を1.0<sup>-3</sup>atm程度に調整した。

【0046】次に、図4に示すごとく、得られた積層一体焼成型の電気機械変換素子1を用いて、その断面観察を行った。観察位置は、図4におけるA-A線矢視断面の中央部分である。断面観察は、断面におけるCuとOの分布を、EDPAを用いて、加速電圧20kV、電流1×10<sup>-7</sup>A、ピクセル数256×256、1ピクセル

当たり20ms、倍率700倍という条件により測定した。

【0047】観察結果を模式的にスケッチしたものを図5～図13に示す。図中において、比較的強度の高い部分をハッチングにより示した。各図の上部はCuの分布を、下部は同一位置におけるOの分布を示す。図11～図13より知られるごとく、試料7～9の場合には、電極層の消失が多くかつセラミック層内に導電性金属材料であるCuの偏析がある。これに対し、図5～図10より知られるごとく、試料1～6の場合には、セラミック層内にCuの偏析は見られなかった、あるいは少なかった。このことから、樹脂制御物質としてのCaO、もしくは該点上昇物質としてのMgO又はSrOを電極用ペースト材料に添加することによりCuの偏析を抑制することができるとことがわかった。

【0048】実施形態例6

本例では、実施形態例5における試料1～3と試料7のペースト材料を用いて、焼成時の950℃における酸素分圧以外は実施形態例5と同じ手順で3層積層体を作製した。950℃における酸素分圧は1.0<sup>-3</sup>atm程度に調整した。得られた電気機械変換素子の断面観察の結果、実施形態例5と同様にCaO添加のペースト材料で作製した積層体に限り、成分素子Cuの素子部内での偏析を抑制することができた。

【0049】実施形態例7

本例では、実施形態例6において、焼成時の温度950℃における酸素分圧を1.0<sup>-3</sup>atm程度に調整して調整した。この結果、試料7のペースト材料で作製した積層体でも成分素子Cuの偏析は認められなかった。以上、実施形態例5～7よりCuOペースト組成と焼成時の酸素分圧を制御することにより、セラミック層内にCuが偏析せず、かつ電極が連続的に形成された積層体を得ることがわかった。

【0050】実施形態例8

本例は、実施形態例1における積層一体焼成型の電気機械変換素子1と基本的に同じ構成の電気機械変換素子を燃料電池用アクチュエータに用いたインジェクタ5の一



11

例を示す。本例のインジェクタ5は、図14に示すごとく、ディーゼルエンジンのコモンレール噴射システムに適用したものである。このインジェクタ5は、図14に示すごとく、駆動部としての噴層一体焼成型の電気機械変換素子1が収容される上部ハウジング52と、その下壁に固定され、内部に噴射ノズル部54が形成される下部ハウジング53を有している。

【0051】上部ハウジング52は略円柱状で、中心軸に対し偏心する穴521内に、噴層一体焼成型の電気機械変換素子1が挿通固定されている。穴521の側方には、高圧燃料通路522が平行に設けられ、その上端部は、上部ハウジング52上側部に突出する燃料導入管523内を経て外部のコモンレール（図略）に連通している。

【0052】上部ハウジング52上側部には、また、ドレーン通路524に連通する燃料導出管525が突設し、燃料導出管525から流出する燃料は、燃料タンク（図略）へ戻される。ドレーン通路524は、穴521と駆動部（噴層一体焼成型の電気機械変換素子）1との間の隙間50を経由し、さらに、この隙間50から上下ハウジング52、53内を下方に延びる図示しない通路によって後述する3方弁551に連通している。

【0053】噴射ノズル部54は、ピストンボデー531内を上下方向に駆動するノズルニードル541と、ノズルニードル541によって開閉されて燃料溜まり542から供給される高圧燃料をエンジンの各気筒に噴射する噴孔543を備えている。燃料溜まり542は、ノズルニードル541の中間部周りに設けられ、上記燃料通路522の下端部がここに開口している。ノズルニードル541は、燃料溜まり542から開弁方向の燃料圧を受けてるとともに、上端面に面して設けた背圧室544から開弁方向の燃料圧を受けており、背圧室544の圧力が低下すると、ノズルニードル541がリフトして、噴孔543が開放され、燃料噴射がなされる。

【0054】背圧室544の圧力は3方弁551によって増減される。3方弁551は、背圧室544と高圧燃料

(7)

特開2002-261346

12

料通路522、またはドレーン通路524と選択的に連通させる構成である。ここでは、高圧燃料通路522またはドレーン通路524へ連通するポートを開閉するボール状の弁体を有している。この弁体は、上記駆動部1により、その下方に配設される大径ピストン552、油圧室553、小径ピストン554を介して、駆動される。

【0055】本例の駆動部1、即ち噴層一体焼成型の電気機械変換素子1は、実錐形塞1における噴層一体焼成型の電気機械変換素子の下部に、伸縮可能継手を設けると共に、全体を金属ケースにより覆ったものである（図示略）。そして、本例のインジェクタ5においては、Cu系電極を有する上記構成の噴層一体焼成型の電気機械変換素子1を用いているので、優れた耐久性、低コスト化を得ることができる。

【0056】なお、本発明の噴層一体焼成型の電気機械変換素子は、上記インジェクタに限らず、超音波モータ用の圧電素子（図示略）、あるいは、図15に示す圧電インバータ7系の圧電トランス17などにも適用することができる。

#### 【0057】実施形態例9

各種金属材料の物性値と耐マイグレーション定数、体積抵抗率について、表3に記載した。ここに耐マイグレーション定数は、イオン化ポテンシャルAと発熱エネルギーBを足したものに、酸化熱発熱エネルギーを乗じた値によって定まり、値がより小さくなるほどマイグレーションが生じ難い。そして従来知られたAg/Pd30（AgとPdの混合比が70原子%、30原子%である）の耐マイグレーション性より優れた耐マイグレーション性を、Cu、Ni、Al、Mo、Wは有し、本発明にかかる電気機械変換素子の電極材料として適している。また、表3よりCuの体積抵抗率はAと非常に近く、導電性に優れ、電極材料として非常に優れていることが分かった。

【0058】

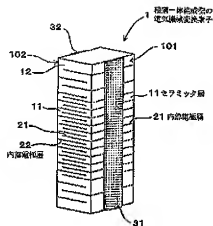
【表3】

(9)

特開2002-261346

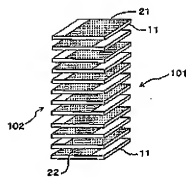
【図1】

(図1)



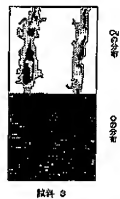
【図2】

(図2)



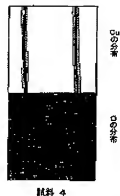
【図7】

(図7)



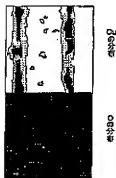
【図8】

(図8)



【図6】

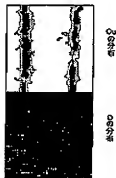
(図6)



材料 1

【図6】

(図6)



材料 2

(10)

特開2002-261346

【図9】



試料 5

【図10】



試料 6

【図11】



試料 7

【図12】



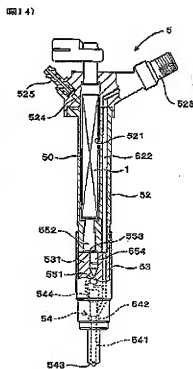
試料 8

【図13】



試料 9

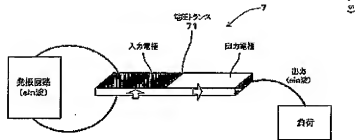
【図14】



(11)

特開2002-261346

【図15】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 1 L 41/09		H 0 1 L 41/08	U
41/187		41/18	1 0 1 D
(72)発明者 道雄 仁志		F ターム (参考)	3C066 AA07 AB02 AC09 AD12 BA19
愛知県西尾市下羽角町菅谷14番地 株式会社			BA33 BA46 BA61 CC08T
社日本自動車部品総合研究所内			CC14 CC30 CC64U CC68T
(72)発明者 角谷 篤宏			CC68U CC69 CC70 CD15
愛知県西尾市下羽角町菅谷14番地 株式会社			CD17 CD18 CD28 CD90 CE13
社日本自動車部品総合研究所内			CE27 CE31
			4C031 AA03 AA04 AA05 AA08 AA11
			AA12 AA14 AA18 AA19 AA32
			AA39 BA10 CA07